



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Off nlegungsschrift**
10 **DE 199 00 517 A 1**

21 Aktenzeichen: 199 00 517.6
22 Anmeldetag: 8. 1. 99
43 Offenlegungstag: 22. 7. 99

51 Int. Cl.⁶:
C 07 D 307/79
C 07 D 307/85
C 07 D 407/02
C 09 K 19/34
G 09 F 9/35
// C07D 295/04,
521/00

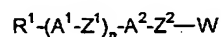
DE 199 00 517 A 1

66 Innere Priorität:
198 01 817. 7 19. 01. 98
71 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Tarumi, Kazuaki, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim,
DE; Bremer, Matthias, Dr., 64295 Darmstadt, DE;
Reiffenrath, Volker, 64380 Roßdorf, DE

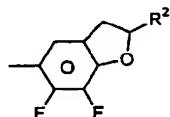
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate
57 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate der Formel

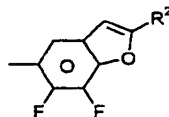


worin

W



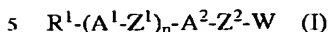
oder



bedeutet und R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , Z^1 , Z^2 und n die angegebene Bedeutung haben, eignen sich als Komponenten flüssig-kristalliner Medien.

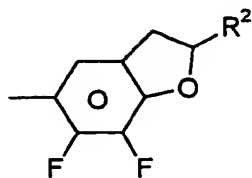
DE 199 00 517 A 1

Die Erfindung betrifft 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate der Formel I

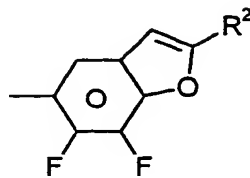


worin

W



oder



R^1 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,
 R^2 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen,
 A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander einen

- a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- b) 1,4-Cyclohexenylrest,
- c) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste a), b) und c) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,
 Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, - CH_2 O-, -O- CH_2 -, - CH_2CH_2 -, -CH=CH-, -C \equiv C- oder eine Einfachbindung

und

n 0,1 oder 2
 bedeuten.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB (Electrically controlled birefringence) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen. Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können jedoch auch zur Herstellung chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften verwendet werden. Dabei können achirale Verbindungen der Formel I als Basismaterialien dienen, aus denen die flüssigkristallinen smektischen Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind. Chirale Verbindungen der Formel I sind dagegen zur Induktion der ferroelektrischen Eigenschaften in eine smektische Basismischung geeignet.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TFT- und STN-Displays, geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich vor allem durch eine hohe thermische Stabilität aus und weisen vorteilhafte Werte für die "holding ratio" auf. Die Verbindungen der Formel I weisen insbesondere eine stark negative dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ auf und eignen sich daher insbesondere für Displays, die auf dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB beruhen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich weiterhin durch mittlere bis sehr niedrige optische Anisotropien Δn sowie ein günstiges Phasenverhalten aus.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein.

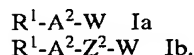
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, wobei die flüssigkristallinen Medien mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige flüssigkristalline Medien enthalten.

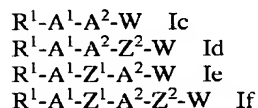
Vor- und nachstehend haben R^1 , A^1 , Z^1 , n , A^2 , Z^2 , W und R^2 die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Cl, F oder CN substituiert sein können.

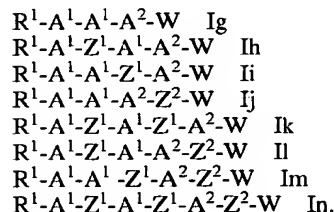
Die Verbindungen der Formel I umfassen Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ic bis If:

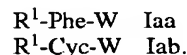


sowie Verbindungen mit fünf Ringen der Teilformeln Ig bis In:

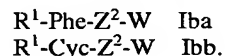


Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, Ig, Ih und Ii bevorzugt.

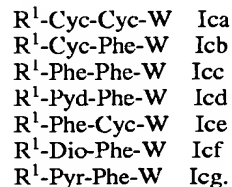
Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa und Iab:



Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba und Ibb:

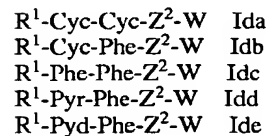


Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Icg:



Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icb, Icc und Ice besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idg:



R^1 -Cyc-Phe-CH₂CH₂-W Idf
 R^1 -A¹-Phe-CH₂CH₂-W Idg.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Ieh:

- 5 R^1 -Cyc-Z¹-Cyc-W Iea
 R^1 -A¹-CH₂CH₂-A²-W Ieb
 R^1 -Cyc-Z¹-Phe-W Iec
 R^1 -A¹-OCO-Phe-W Ied
10 R^1 -Phe-Z¹-Phe-W Iee
 R^1 -Pyr-Z¹-A²-W Ief
 R^1 -Pyd-Z¹-A²-W Ieg
 R^1 -Dio-Z¹-A²-W Ieh.

- 15 Darunter sind diejenigen der Teilformeln Iea, Ieb, Iec und Iee besonders bevorzugt.
Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ife:

- R^1 -Phe-CH₂CH₂-A²-Z²-W Ifa
 R^1 -A¹-COO-Phe-Z²-W Ifb
20 R^1 -Cyc-Z¹-Cyc-Z²-W Ifc
 R^1 -Phe-Z¹-Phe-Z²-W Ifd
 R^1 -Cyc-CH₂CH₂-Phe-Z²-W Ife.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ig bis In umfassen diejenigen der Teilformeln Io bis Iv:

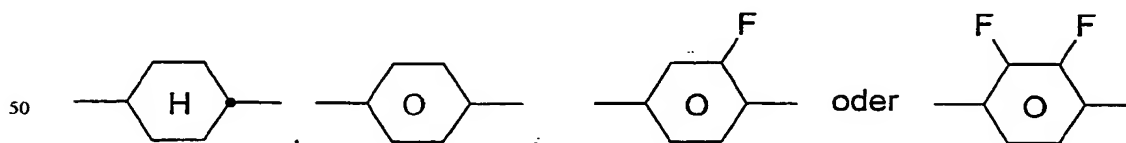
- 25 R^1 -A¹-Cyc-Cyc-W Io
 R^1 -A¹-Cyc-Phe-W Ip
 R^1 -A¹-CH₂CH₂-A¹-Phe-W Iq
 R^1 -Cyc-Z¹-A¹-Z¹-Phe-W Ir
30 R^1 -Phe-Phe-Phe-W Is
 R^1 -Phe-Z¹-A¹-Phe-W It
 R^1 -A¹-Phe-Z¹-Phe-W Iu
 R^1 -A¹-Z¹-Cyc-Phe-Z²-W Iv.

- 35 In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet R¹ vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl, ferner bevorzugt Alkoxy. Besonders bevorzugt ist R¹ ein geradkettiger unsubstituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger unsubstituierter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen. Unter den Alkenylresten sind Vinyl und die 1E- und 3E-Alkenylreste bevorzugt.

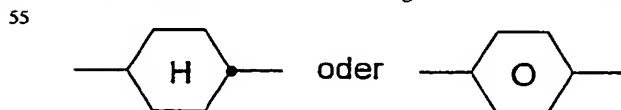
- A¹ und A² bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bco, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

- 40 Ist der Ring A¹ zweimal vorhanden, so können die beiden Ringe gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben. Dasselbe gilt auch für die Brücke Z¹.

- A¹ und/oder A² bedeuten bevorzugt jeweils unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiertes 1,4-Phenylene. Insbesondere bevorzugt bedeuten A¹ und/oder A² jeweils unabhängig voneinander



Ganz außerordentlich bevorzugt bedeuten A¹ und/oder A² jeweils unabhängig voneinander

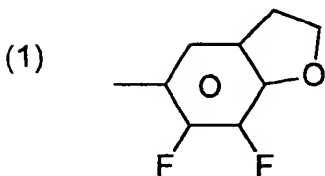


- 60 n ist vorzugsweise 0 oder 1.
Z¹ und Z² bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt -CH₂CH₂-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung.

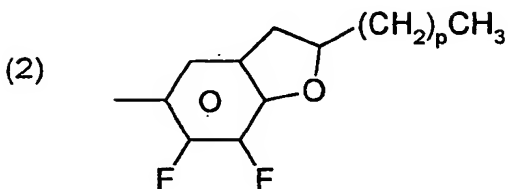
- Besonders bevorzugt bedeuten n 0 und Z² eine Einfachbindung, oder n 1 und Z¹ und Z² eine Einfachbindung.

- 65 Im Strukturelement W bedeutet R² vorzugsweise H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁, n-C₆H₁₃, n-C₇H₁₅ oder n-C₈H₁₇. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeutet R² H. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform bedeutet R² CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉ oder n-C₅H₁₁. Ganz außerordentlich bevorzugt bedeutet R² H, CH₃, C₂H₅ oder n-C₃H₇.

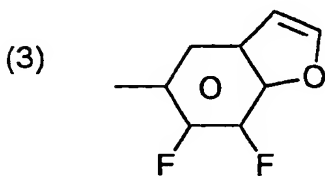
Die Formeln (1)–(4) stellen besonders bevorzugte Bedeutungen des Strukturelements W dar:



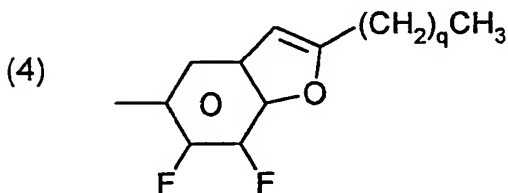
5



10



20



25

30

$p = 0, 1, 2, 3, 4$

$q = 0, 1, 2, 3, 4$

35

Ganz außerordentlich bevorzugte Bedeutungen des Strukturelements W stellen die Formeln (1) und (3) dar, sowie die Formel (2), worin p 0, 1 oder 2 ist und die Formel (4), worin q 0, 1 oder 2 ist.

Falls R^1 in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy oder Dodecoxy.

40

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaöctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R^1 einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

45

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxy-carbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy-carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)-ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

50

55

Falls R^1 einen Alkenylrest bedeutet, in dem eine der Doppelbindung benachbarte CH_2 -Gruppe durch -CO- oder -CO-O- oder -O-CO- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxy-pentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxy-pentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl oder 8-Methacryloyloxyoctyl.

60

Falls R^1 einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF_3 in ω -Position.

65

Falls R^1 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlor-

substituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^1 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

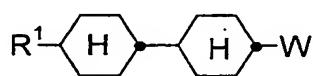
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

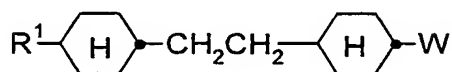
In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind.

Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

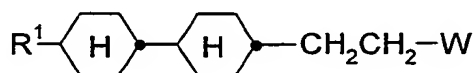
Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln I1 bis I10:



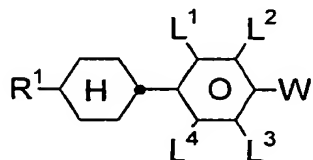
I1



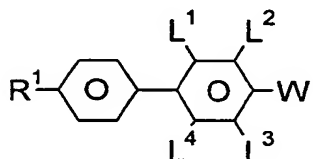
I2



I3



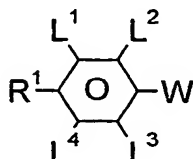
I4



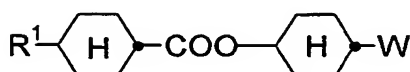
I5



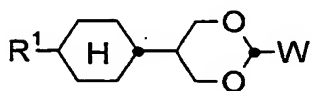
I6



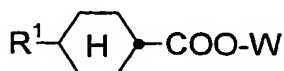
I7



I8



I9



I10

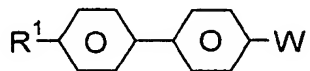
L^1, L^2, L^3, L^4 = jeweils unabhängig voneinander H oder F.

Besonders bevorzugte Formeln aus der Gruppe der Teilformeln I1 bis I10 sind neben den Formeln I1 und I6 die Unterformeln I4a und I5a:



I4a

5



I5a

10

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

15

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. nach den folgenden Reaktionsschemata 1 bis 3 hergestellt werden:

20

25

30

35

40

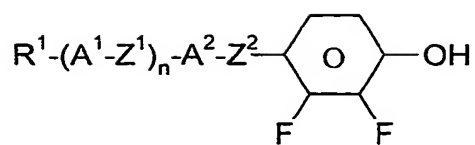
45

50

55

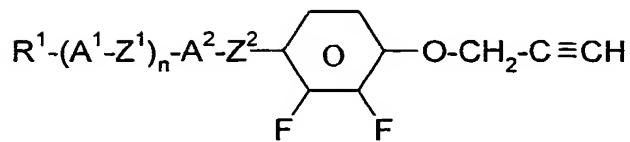
60

65



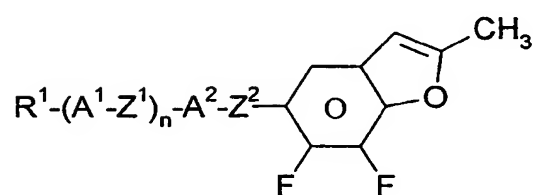
10

Propargylbromid
 $K_2CO_3/DMF/RT$



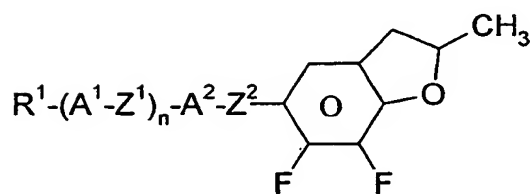
20

$PhNEt_2/CsF$

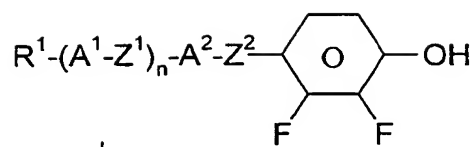


30

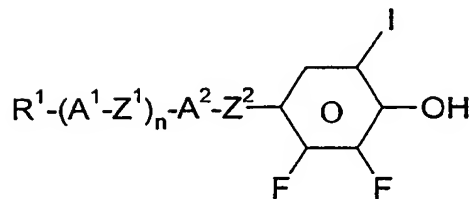
H_2



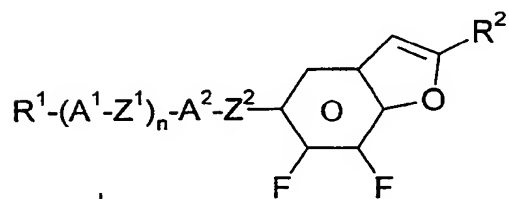
Schema 2



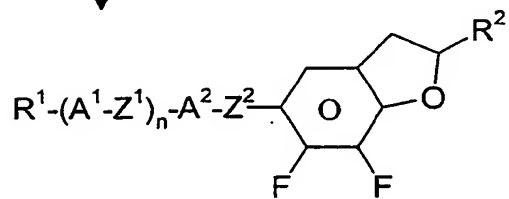
I_2/K_2CO_3

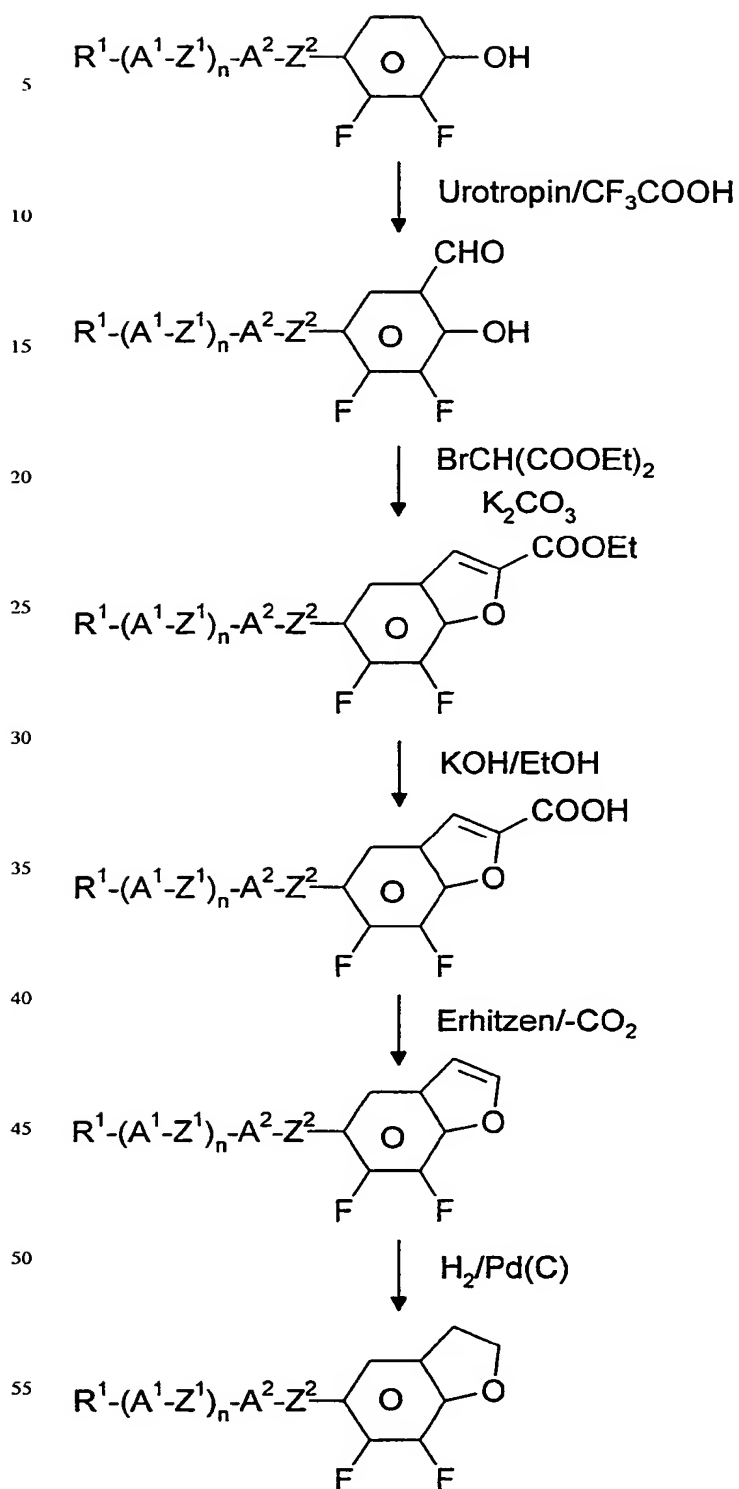


$HC\equiv C-R^2$
Pd-Katalysator



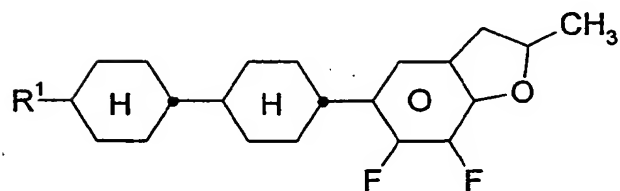
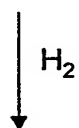
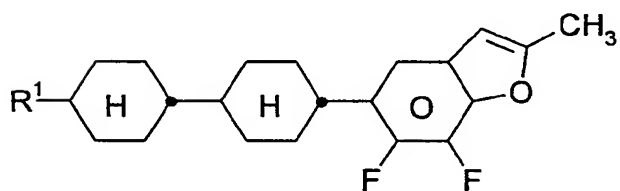
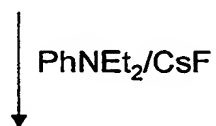
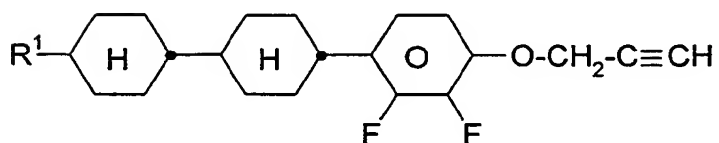
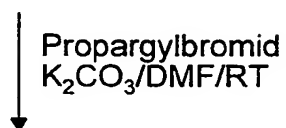
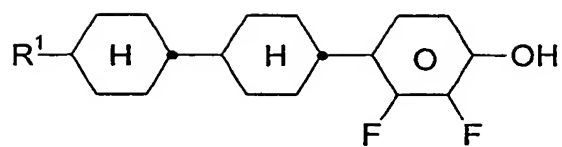
H_2

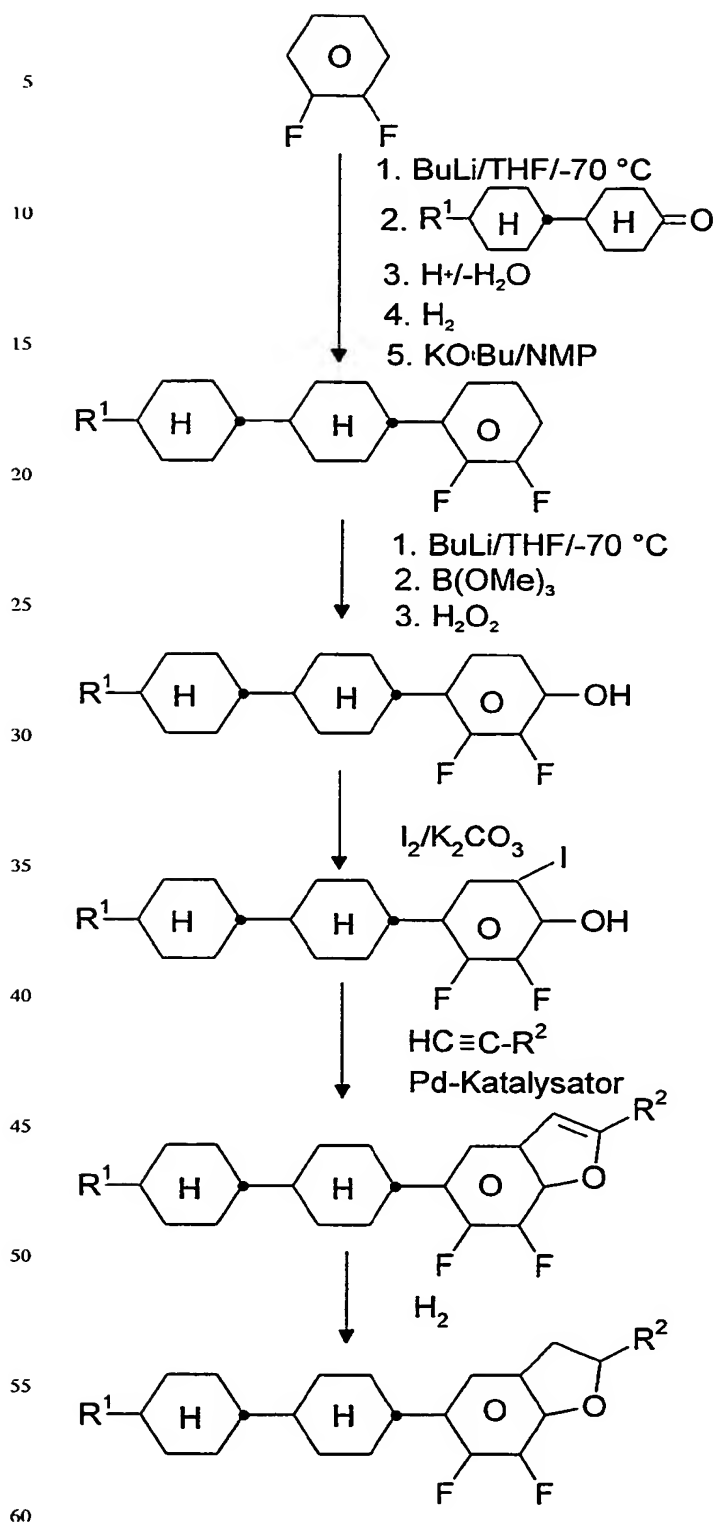


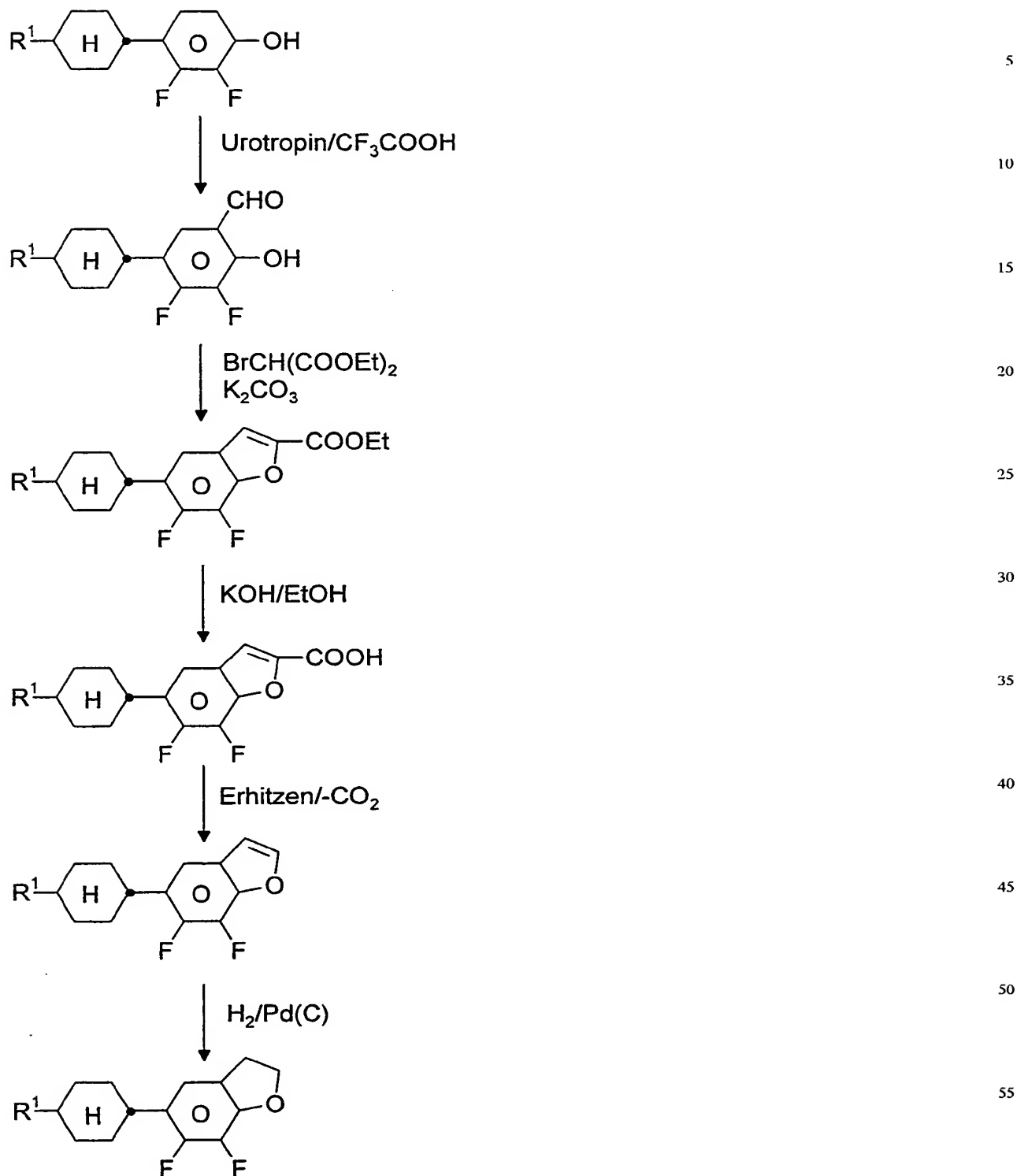


Bevorzugte Verbindungen der Formel I werden wie folgt hergestellt:

Schema 4







Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin Z¹ oder Z² -CH=CH- bedeutet, setzt man ein Arylhalogenid mit einem Olefin um in Gegenwart eines tertiären Amins und eines Palladiumkatalysators (vgl. R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 146). Geeignete Arylhalogenide sind beispielsweise Chloride, Bromide und

Iodide, insbesondere Bromide und Iodide. Die für das Gelingen der Kupplungsreaktion erforderlichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, eignen sich auch als Lösungsmittel. Als Palladiumkatalysatoren sind beispielsweise dessen Salze, insbesondere Pd(II)-acetat, mit organischen Phosphor(III)-Verbindungen wie z. B. Triarylphosphanen, geeignet. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 150°C vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Nitrile wie Acetonitrile oder Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol in Betracht. Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Arylhalogenide und Olefine sind vielfach im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Halogenierung entsprechender Stammverbindungen bzw. durch Eliminierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen oder Halogeniden.

Auf diese Weise sind beispielsweise Stilbenderivate herstellbar. Die Stilbene können weiterhin hergestellt werden durch Umsetzung eines 4-substituierten Benzaldehyds mit einem entsprechenden Phosphorylid nach Wittig. Man kann aber auch Tolane der Formel I herstellen, indem man anstelle des Olefins monosubstituiertes Acetylen einsetzt (Synthesis 627 (1980) oder Tetrahedron Lett. 27, 1171 (1986)).

Weiterhin können zur Kopplung von Aromaten Arylhalogenide mit Arylzinnverbindungen umgesetzt werden. Bevorzugt werden diese Reaktionen unter Zusatz eines Katalysators wie z. B. eines Palladium(0)komplexes in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, z. B. in siedendem Xylol, unter Schutzgas durchgeführt.

Kopplungen von Alkynyl-Verbindungen mit Arylhalogeniden können analog dem von A.O. King, E. Negishi, F.J. Vilani und A. Silviera in J. Org. Chem. 43, 358 (1978) beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Tolane der Formel I, worin Z¹ oder Z² -C≡C- bedeuten, können auch über die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (Ann. 279, 319, 1984) hergestellt werden, bei der 1,1-Diaryl-2-halogenethylene umgelagert werden zu Diarylacetylenen in Gegenwart starker Basen.

Tolane der Formel I können auch hergestellt werden, indem man die entsprechenden Stilbene bromiert und anschließend einer Dehydrohalogenierung unterwirft. Dabei kann man an sich bekannte, hier nicht näher erwähnte Varianten dieser Umsetzung anwenden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃, in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuss an wässriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenyllethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

- R'-L-E-R" 1
 R'-L-COO-E-R" 2
 R'-L-OOC-E-R" 3
 R'-L-CH₂CH₂-E-R" 4
 R'-L-C≡C-E-R" 5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexenyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2, 5-diyl, Pyridin-2, 5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der For-

meinen 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -F, -Cl, -NCS oder $-(O)_iCH_3-(k+1)F_kCl_l$, wobei i 0 oder 1 und k+l 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCIF₂ oder -OCF₃ hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A:

0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B:

0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C:

0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5% bis 90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase, I = isotrope Phase und T_g = Glas temperatur. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Viskosität (mm²/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, stellt, falls erforderlich, je nach Konstitution des Endprodukts auf pH-Werte zwischen 2 und 10 ein, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyltert.-butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

B(OMe)₃: Borsäuretrimethylester

BrCH(COOEt)₂: Monobrommalonsäurediethylester

BuLi: Butyllithium

DMF: N,N-Dimethylformamid

EtOH: Ethanol

KO^tBu: Kalium-tert.-butylat

NMP: N-Methyl-2-pyrrolidinon

Pd-C-5%: 5 Gew.-% Palladium auf Kohle

Pd(C): Palladium auf Aktivkohle

PhNEt₂: N,N-Diethylanilin

Propargylbromid: 3-Bromprop-1-in

RT: Raumtemperatur

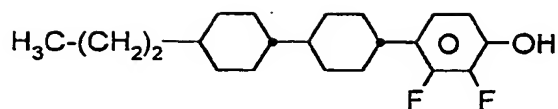
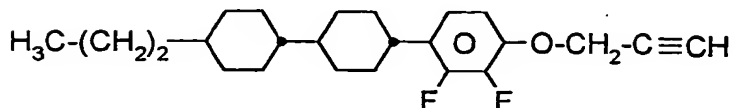
THF: Tetrahydrofuran

Urotropin: Hexamethylentetramin

Beispiel 1

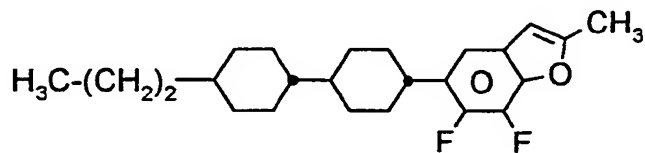
Synthese analog Schema 4

Schritt 1

**1****2**

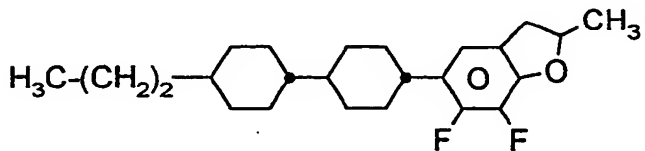
Zu einem Gemisch aus 51,0 mmol **1**, 60,0 mmol Kaliumcarbonat und 150 ml N,N-Dimethylformamid wurden 60,0 mmol 3-Bromprop-1-in zugetropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde wie üblich aufgearbeitet. Man erhält **2** als weiße Kristalle.

Schritt 2

**3**

Ein Gemisch aus 42,0 mmol **2**, 55 mmol Cäsiumfluorid und 90 ml N,N-Diethylanilin wurde 48 h bei 170°C gerührt. Anschließend wurde wie üblich aufgearbeitet. Man erhält **3** als weiße Kristalle; K 89 N 173,6 I; $\Delta\epsilon = -5,4$; $\Delta n = +0,117$.

Schritt 3

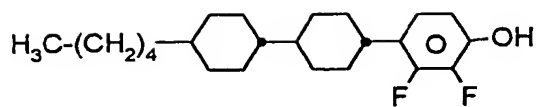
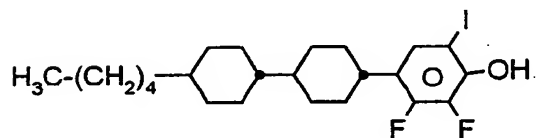
**4**

16 mmol **3** wurden in 150 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur an Palladium-Kohle (5%ig) hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man **4** als weiße Kristalle; K 112 N (105,1) I; $\Delta\epsilon = -6,7$; $\Delta n = +0,073$.

Beispiel 2

Synthese analog Schema 5

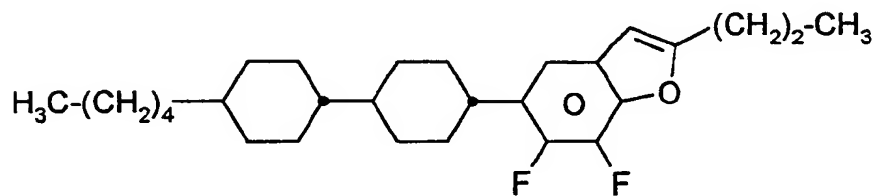
Schritt 1

56

Zu einem Gemisch aus 65 mmol 5 und 130 mmol K_2CO_3 in 100 ml THF und 200 ml Wasser wurden 75 mmol festes I_2 portionsweise bei $19^\circ C$ zugegeben. Nach 24stündigem Rühren wurde wie üblich aufgearbeitet.

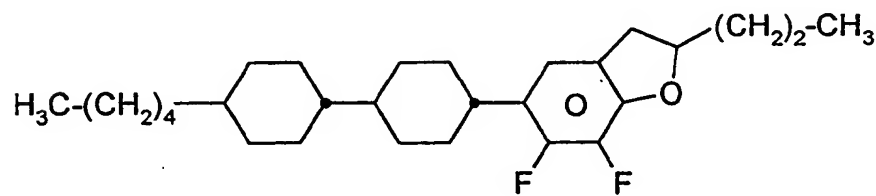
Überschüssiges I_2 wurde durch Waschen der organischen Phase mit wäßriger Natriumhydrogensulfidlösung entfernt. Man erhält 6 als Kristalle.

Schritt 2

7

Zu einem Gemisch aus 27 mmol 6, 0,8 mmol Bis(Triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 0,8 mmol Kupfer(I)-iodid, 53 mmol Triethylamin und 70 ml N,N-Dimethylformamid wurden 27 mmol 1-Pentin zugetropft und das Gemisch 24 h bei RT und 4 h bei $60^\circ C$ gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 7 als weiße Kristalle; K 76 S_A 97 N 140 I; $\Delta\epsilon = -4,4$; $\Delta n = +0,101$.

Schritt 3

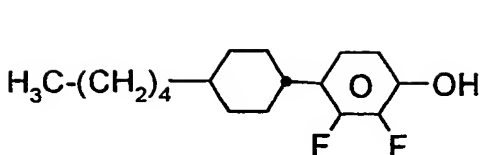
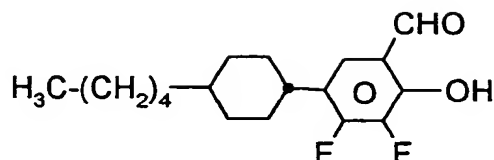
8

20 mmol 7 wurden in 200 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur an Palladium-Kohle (5%ig) hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 8 als weiße Kristalle; K 88 S_B 95 S_A 104 N 135,2 I; $\Delta\epsilon = -6,5$; $\Delta n = +0,083$.

Beispiel 3

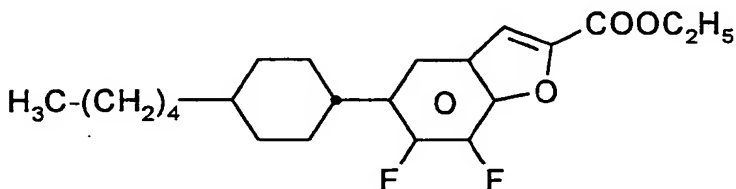
Synthese analog Schema 6

Schritt 1

**9****10**

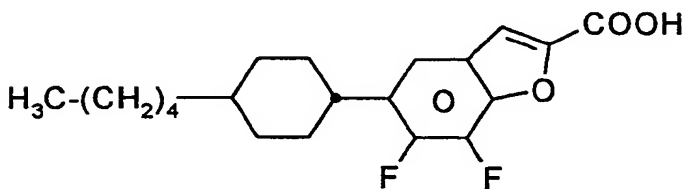
Zu einem Gemisch aus 150 mmol **9** und 225 ml Trifluoressigsäure wurden 300 mmol Hexamethylentetramin so zuge-
tropft, daß die Temperatur nicht über 40°C anstieg. Anschließend wurde 28 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt und
weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden zuerst 170 ml H₂O und dann 85 ml 50%ige Schwefelsäure zu-
gegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man **10** als weiße Kristalle.

Schritt 2

**11**

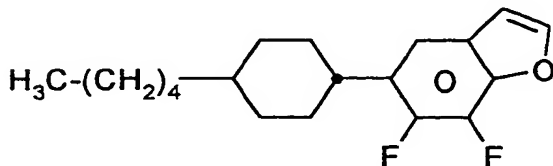
Ein Gemisch aus 141 mmol **10** 160 mmol Monobrommalonsäurediethylester, 350 mmol K₂CO₃ und 580 ml 2-Buta-
non wurde 7 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt und anschließend weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach üb-
licher Aufarbeitung erhält man **11** als weiße Kristalle.

Schritt 3

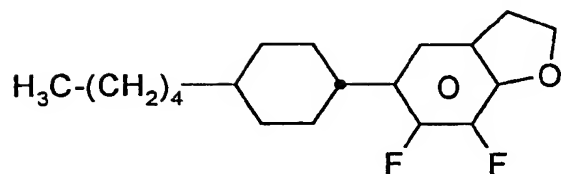
**12**

Ein Gemisch aus 48 mmol **11**, 53 mmol KOH und 275 ml Ethanol wurde unter Rühren 2 h zum Rückfluß erhitzt und
anschließend weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man **12** als gelbe Kristalle.

Schritt 4

**13**

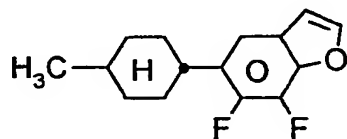
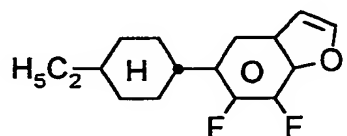
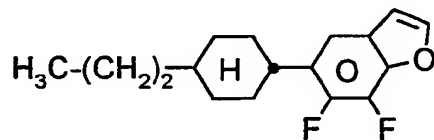
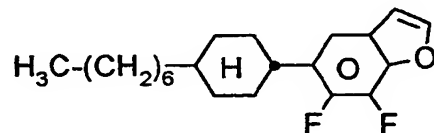
Ein Gemisch aus 48 mmol **12**, 16 mmol Cu-Pulver und 20 ml 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wurde 3 h bei 160°C ge-
rührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man **13** als weiße Kristalle; K 37 I; Δε = -3,4; Δn = +0,044.

**14**

20 mmol 13 wurden in 200 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur an Palladium-Kohle (5%ig) hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 14 als weiße Kristalle; K 36 I; $\Delta\epsilon = -4,9$; $\Delta n = +0,015$.

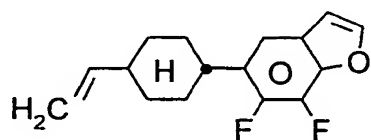
Analog den Beispielen 1 bis 3 werden hergestellt (Beispiele 4 bis 111):

Bsp. Nr.	Verbindung Nr.	Struktur
----------	----------------	----------

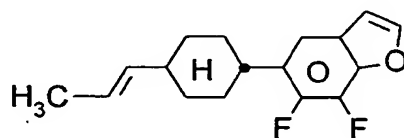
4 **15**5 **16**6 **17**7 **18**

Bsp. Verbind- Struktur
Nr. dung Nr.

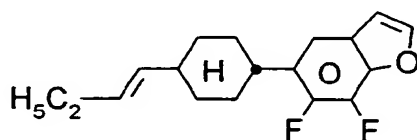
8 19



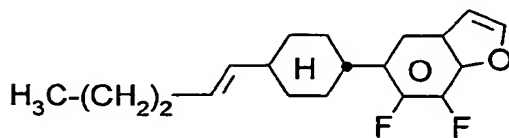
9 20



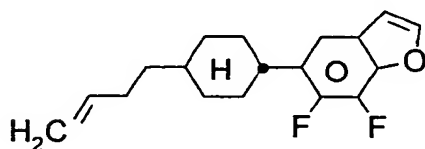
10 21



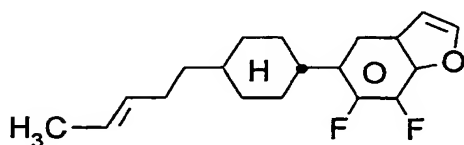
11 22



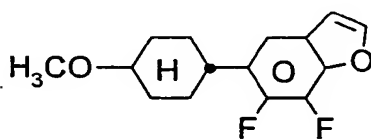
12 23



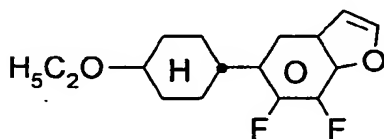
13 24



14 25

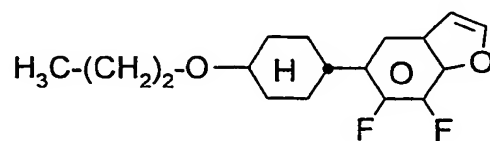


15 26

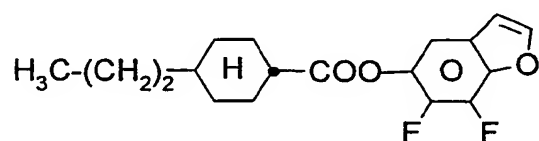


Bsp. Verbin- Struktur
Nr. dung
Nr.

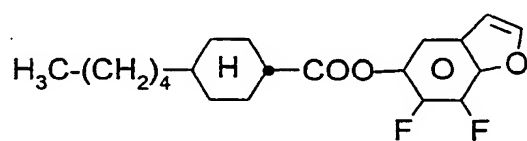
16 27



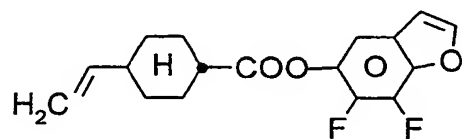
17 28



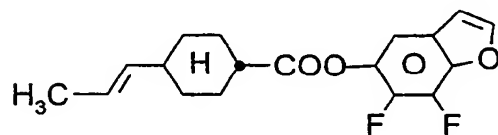
18 29



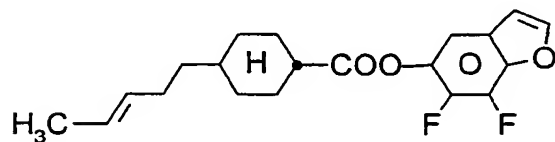
19 30



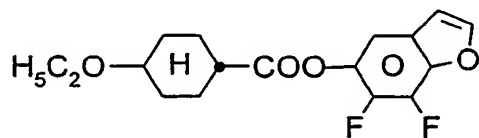
20 31



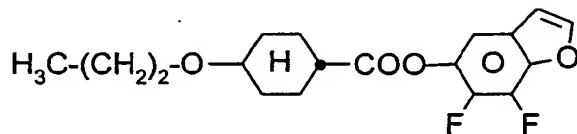
21 32



22 33

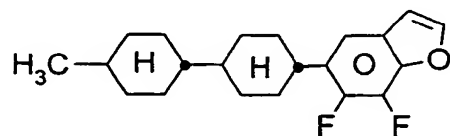


23 34

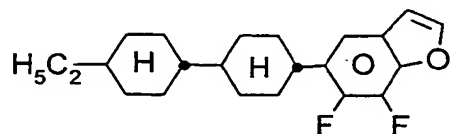


Bsp. Verbin- Struktur
Nr. dung
Nr.

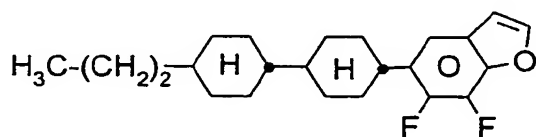
24 35



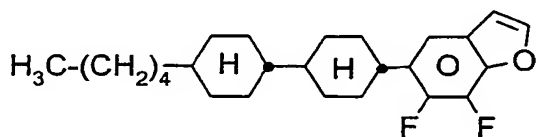
25 36



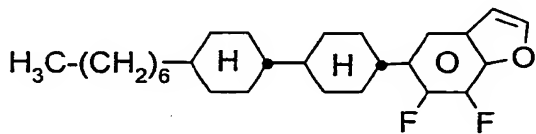
26 37



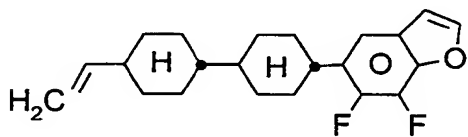
27 38



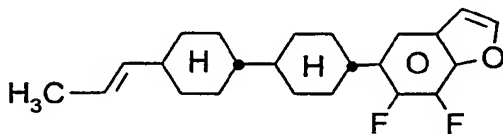
28 39



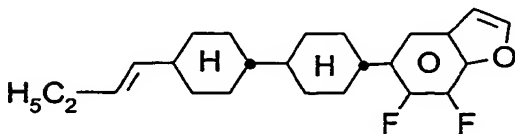
29 40



30 41

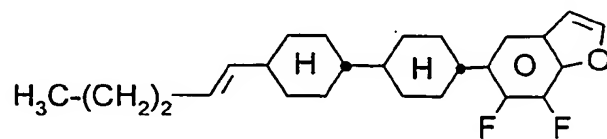


31 42

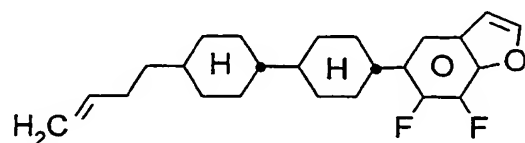


Bsp. Verbin- Struktur
Nr. dung
Nr.

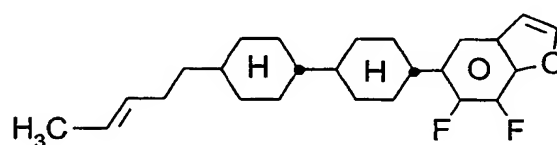
32 43



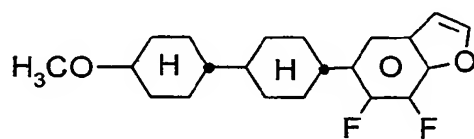
33 44



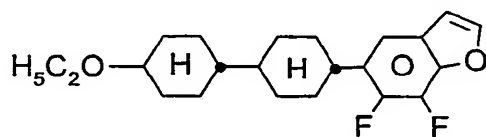
34 45



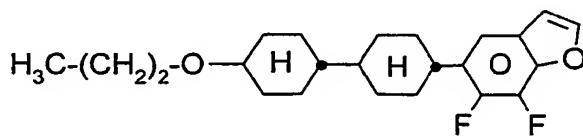
35 46



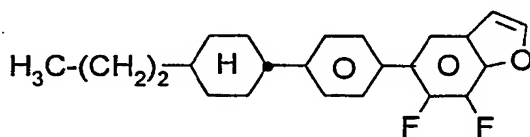
36 47



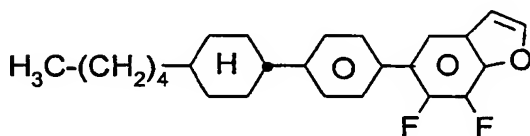
37 48



38 49

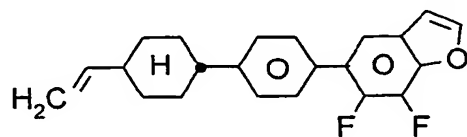


39 50

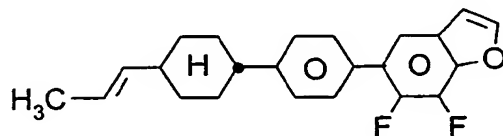


Bsp. Verbind- Struktur
Nr. dung Nr.

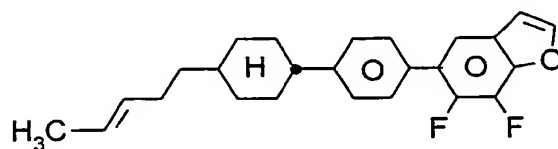
40 51



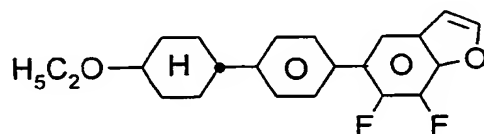
41 52



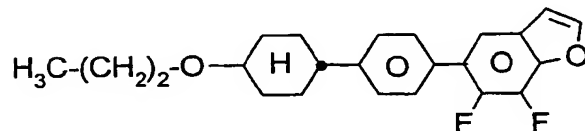
42 53



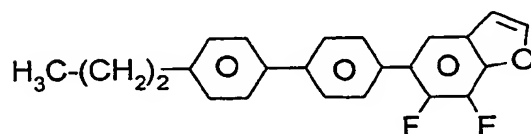
43 54



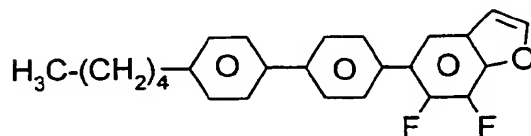
44 55



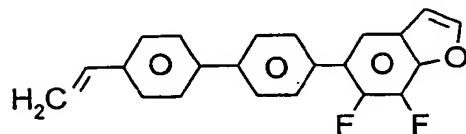
45 56



46 57

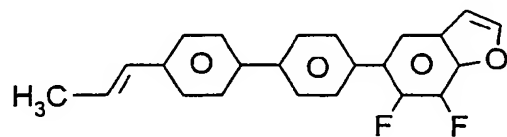


47 58

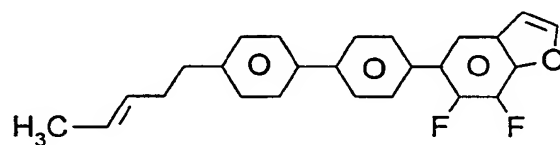


Bsp. Verbind-
Nr. dung
Nr.

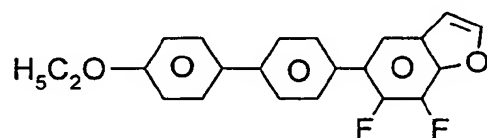
48 59



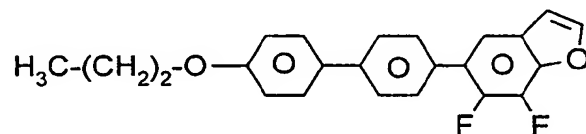
49 60



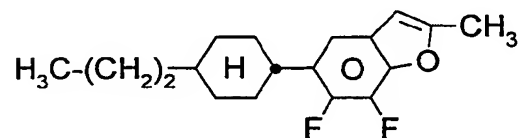
50 61



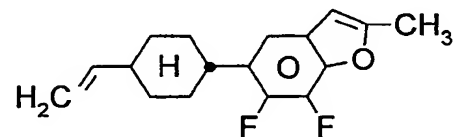
51 62



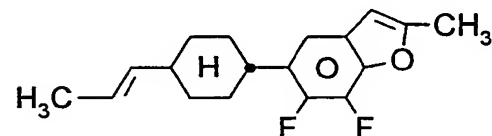
52 63



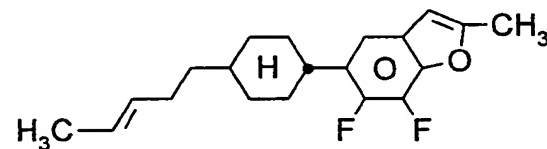
53 64



54 65



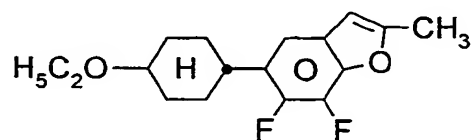
55 66



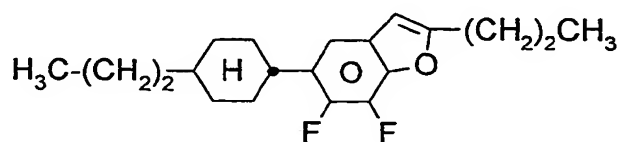
K 57 I;
 $\Delta\epsilon = -4,8$;
 $\Delta n = +0,068$

Bsp. Verbind-
Nr. dung
Nr.

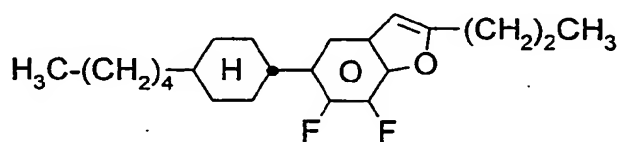
56 67



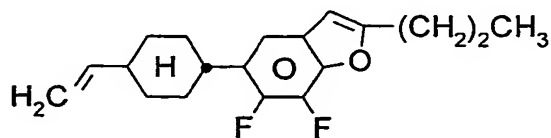
57 68



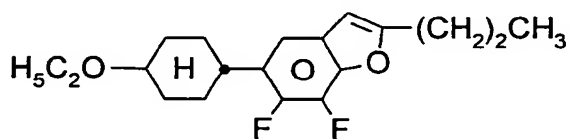
58 69



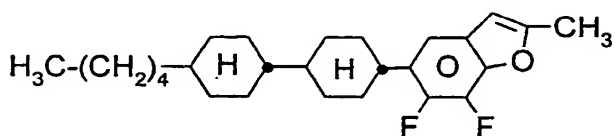
59 70



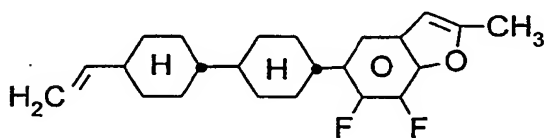
60 71



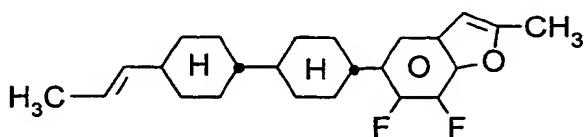
61 72



62 73



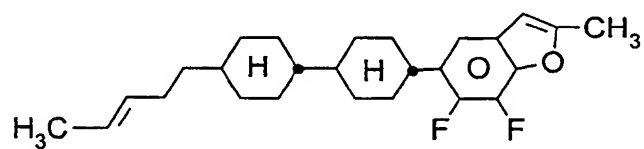
63 74



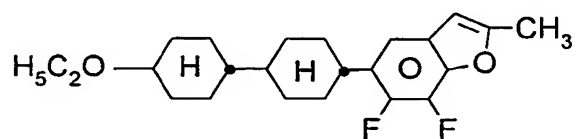
K87S_B(84)N
173 I;
 $\Delta\epsilon = -5,2$;
 $\Delta n = +0,115$

Bsp. Verbind-
Nr. ung
Nr.

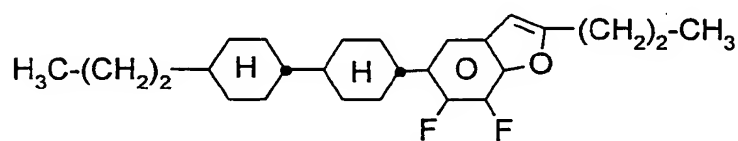
64 75



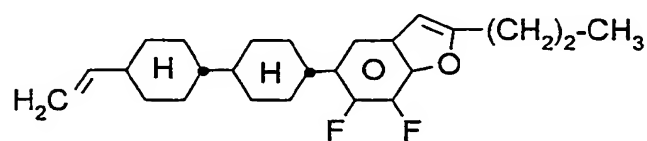
65 76



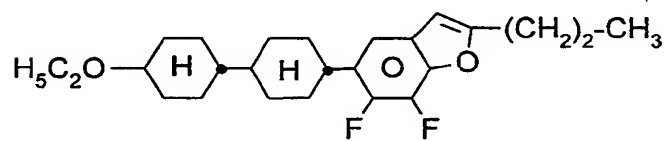
66 77



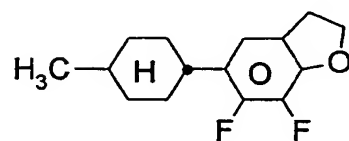
67 78



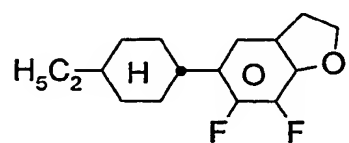
68 79



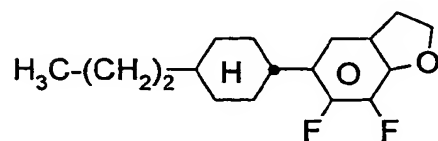
69 80



70 81

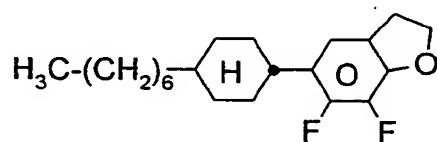


71 82

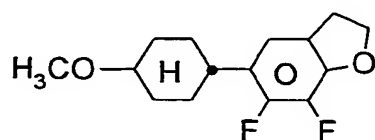


Bsp. Verbind-
Nr. dung
Nr. Struktur

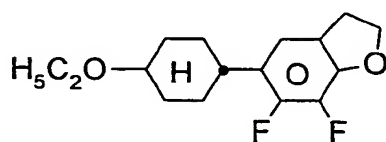
72 83



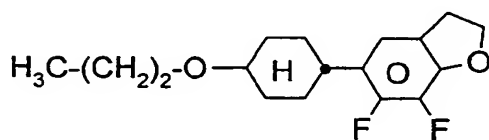
73 84



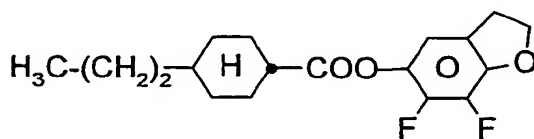
74 85



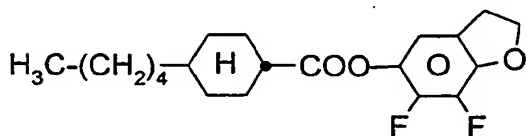
75 86



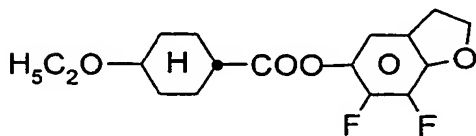
76 87



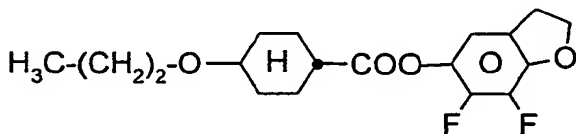
77 88



78 89

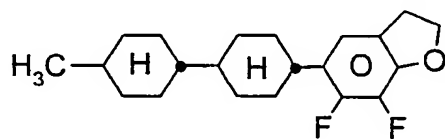


79 90

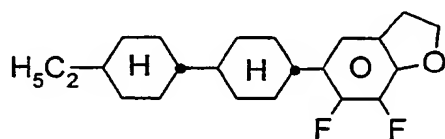


Bsp. Verbind-
Nr. ung
Nr.

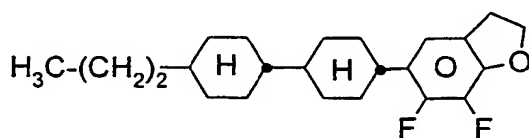
80 91



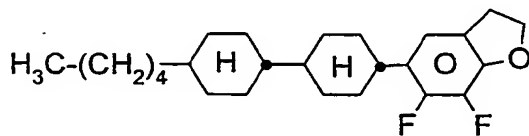
81 92



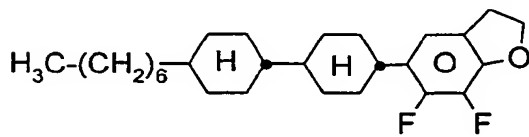
82 93



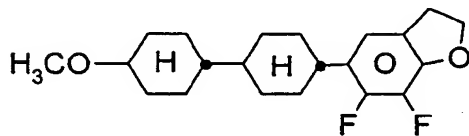
83 94



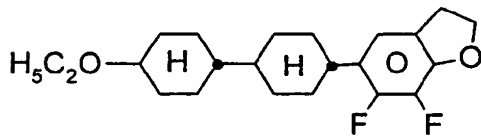
84 95



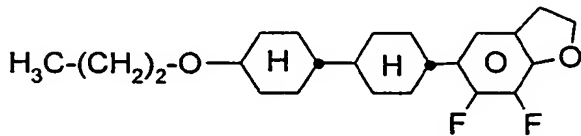
85 96



86 97

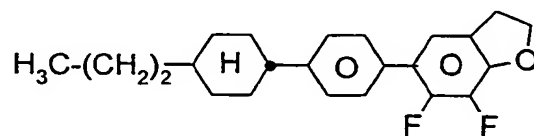


87 98

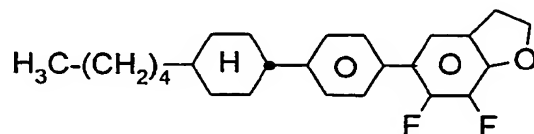


Bsp. Verbind- Struktur
Nr. dung Nr.

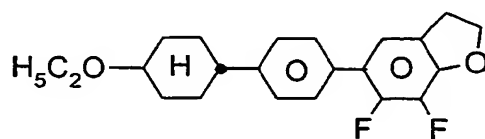
88 99



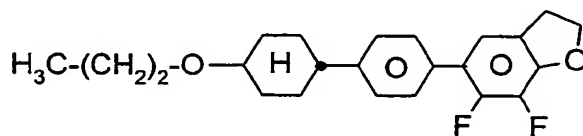
89 100



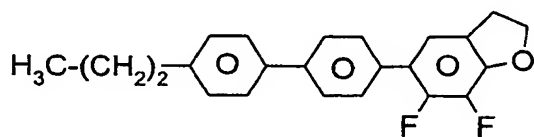
90 101



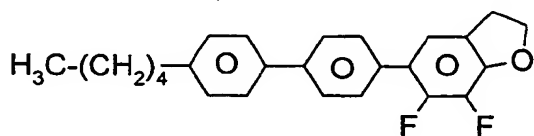
91 102



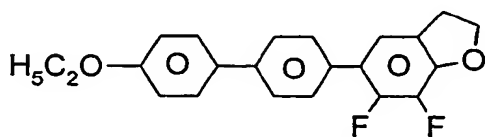
92 103



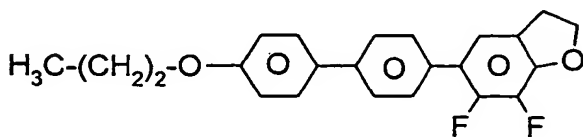
93 104



94 105

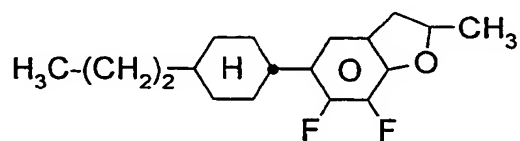


95 106



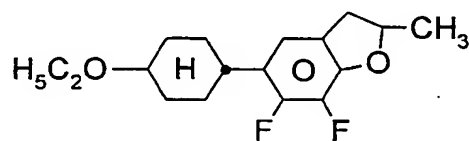
Bsp. Verbind-
Nr. ung
Nr. Struktur

96 107

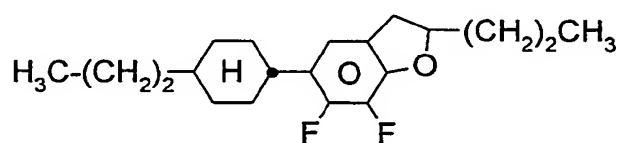


$T_g -48$ I;
 $\Delta\epsilon = -6,2$;
 $\Delta n = + 0,013$

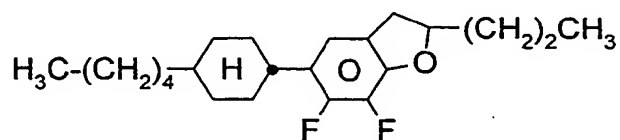
97 108



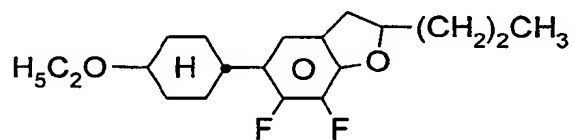
98 109



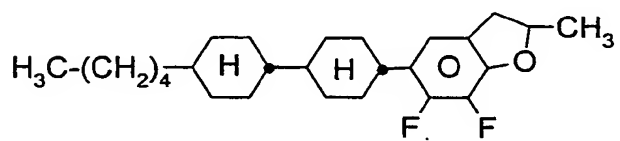
99 110



100 111

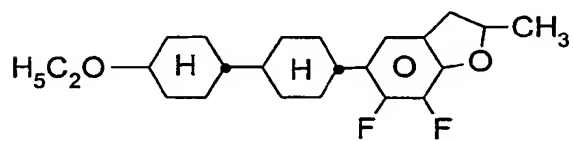


101 112

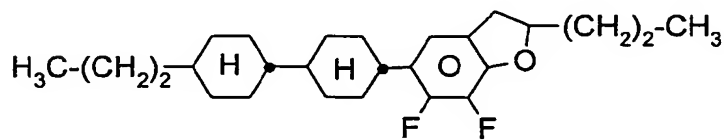


K121 S_B
(112) N
(116,5) I

102 113

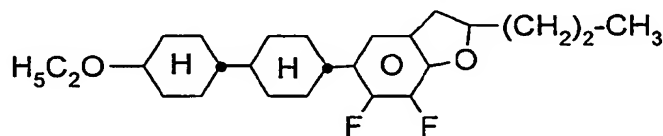


103 114

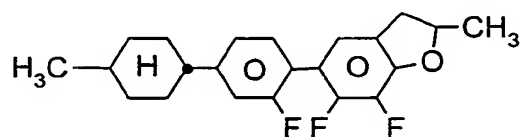


Bsp. Verbind-
Nr. ung
Nr.

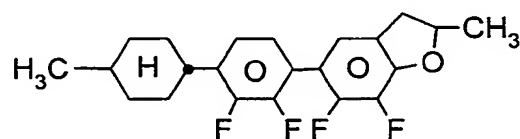
104 115



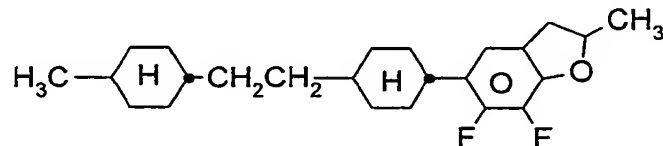
105 116



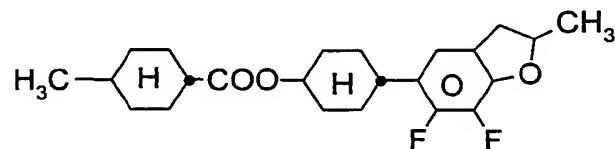
106 117



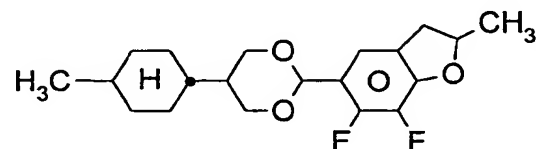
107 118



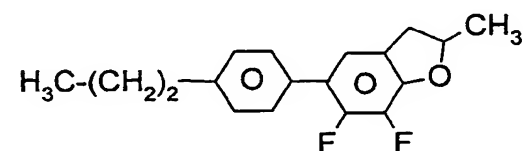
108 119



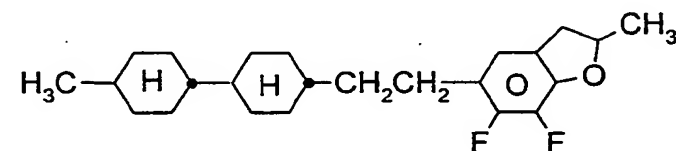
109 120



110 121



111 122



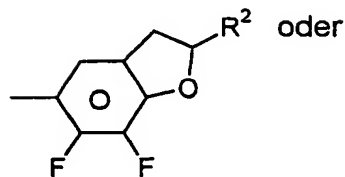
Patentansprüche

1. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate der Formel I

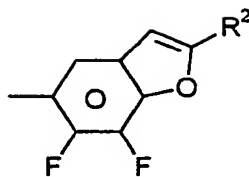
$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-Z^2-W$ I

worin

W



oder



5

R^1 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

10

R^2 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander einen

15

a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

b) 1,4-Cyclohexenylrest,

c) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

20

wobei die Reste a), b) und c) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, - CH_2 O-, -O- CH_2 -, - CH_2CH_2 -, -CH=CH-, - $C\equiv C$ - oder eine Einfachbindung

25

und

n 0, 1 oder 2

bedeuten.

2. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 ein geradkettiger unsubstituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger unsubstituierter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist.

30

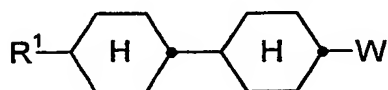
3. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n 0 und Z^2 eine Einfachbindung bedeuten, oder daß n 1 und Z^1 und Z^2 eine Einfachbindung bedeuten.

4. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 H bedeutet.

35

5. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$ oder $n-C_5H_{11}$ bedeutet.

6. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 5 der Formel I1



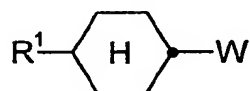
I1

40

worin R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

7. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 5 der Formel I6

45

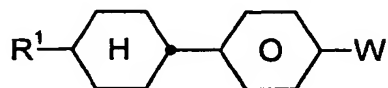


I6

50

worin R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

8. 2,3-Dihydro-6,7-difluorbenzofuran-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 5 der Formel I4a



I4a,

55

worin R^1 und W die angegebenen Bedeutungen besitzen.

9. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

10. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Ansprüche 1 bis 8 enthält.

60

11. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 10 enthält.

12. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 10 enthält.

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)